

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/086594 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01D 69/02, 71/62, 71/40, 71/80, C08F 226/10 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03764 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 11. April 2003 (11.04.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 17 440.7 18. April 2002 (18.04.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHNEIDER, Tanja [DE/DE]; Nibelungenstr. 40, 64625 Bensheim (DE). DIETSCHKE, Frank [DE/DE]; Dreissig-Morgen-Weg 1, 69198 Schriesheim (DE). SANNER, Axel [DE/DE]; Lorsche Ring 2c, 67227 Frankenthal (DE). STEIN, Stefan [DE/DE]; Julius Cäsar Str. 28, 55286 Wörrstadt (DE). NEUBECKER, Karin [DE/DE]; Flomersheimer Str.36, 67227 Frankenthal (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht.
- vor Ablauf der für Änderungen der Patente geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF HYDROPHOBICALLY MODIFIED COPOLYMERS BASED ON N-VINYL MONOMERS FOR THE PRODUCTION OF MEMBRANES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG HYDROPHOB MODIFIZIERTER COPOLYMERE AUF BASIS VON N-VINYLMONOMEREN ZUR HERSTELLUNG VON MEMBRANEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of A copolymers containing a) 50 to 99 percent by weight of at least one N-vinyl lactam or N-vinyl amine, selected among the group comprising N-vinyl pyrrolidone, N-vinyl piperidone, N-vinyl caprolactam, N-vinyl imidazole, methylized N-vinyl imidazole, and N-vinyl formamide, and b) 1 to 50 percent by weight of at least one monomer, selected among one of the groups comprising b₁) C₈-C₃₀ alkyl ester of monoethylenically unsaturated C₃-C₈ carboxylic acids; b₂) N-C₈-C₃₀ alkyl-substituted amides of monoethylenically unsaturated C₃-C₈ carboxylic acids; b₃) N,N-C₈-C₃₀ dialkyl-substituted amides of monoethylenically unsaturated C₃-C₈ carboxylic acids; b₄) vinyl ester of aliphatic C₈-C₃₀ carboxylic acids; b₅) C₈-C₃₀ alkyl vinyl ether, for the production of membranes.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymeren A, enthaltend a) 50 bis 99 Gew.-% mindestens eines N-Vinylactams oder N-Vinylamins, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, methyliertem N-Vinylimidazol und N-Vinylformamid und b) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Monomeren ausgewählt aus einer der Gruppen der bi) C₈-C₃₀-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren; b₂) N-C₈-C₃₀-Alkyl-substituierten Amid von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren; - b₃) N,N-C₈-C₃₀-Di-alkyl-substituierten Amide von mono ethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren; b₄) Vinylester von aliphatischen C₈-C₃₀-Carbonsäuren; - b₅) C₈-C₃₀-Alkylvinylether zur Herstellung von Membranen.

Verwendung hydrophob modifizierter Copolymere auf Basis von N-Vinylmonomeren zur Herstellung von Membranen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymeren A, enthaltend

10 a) 50 bis 99 Gew.-% mindestens eines N-Vinyllactams oder N-Vinylamins, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, methyliertem N-Vinylimidazol oder N-Vinylformamid und

15

b) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der

b₁) C₈-C₃₀-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren,

20

b₂) N-C₈-C₃₀-Alkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;

b₃) N,N-C₈-C₃₀-Dialkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;

b₄) Vinylester von aliphatischen C₈-C₃₀-Carbonsäuren, und

25

der
b₅) C₈-C₃₀-Alkylvinylether

zur Herstellung von Membranen.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin eine semipermeable Membran, enthaltend zusätzlich zu den oben beschriebenen Copolymeren ein oder mehrere hydrophobe Polymere sowie ein oder mehrere hydrophile Polymere.

35 Für eine Vielzahl von technischen Anwendungen werden heutzutage Membranen eingesetzt. So kann mit Hilfe von Membranen durch Umkehrosmose Meerwasser in Trinkwasser überführt werden. Weiterhin eignen sich Membranen zur Reinigung industrieller Abwässer oder zur Rückgewinnung von Wertstoffen, beispielsweise zur Rück-

40 gewinnung von Lacken durch Ultrafiltration von Elektrotauchbädern. Auch in den Bereichen Lebensmitteltechnologie, Medizin und Pharmazie finden Membranen zunehmend Anwendung. So können beispielsweise Lösungen verschiedener Makromoleküle mit Hilfe

von Membranen fraktioniert werden oder bei der Hämodialyse Harnstoff und Toxine aus dem Blutstrom entfernt werden. Auch bei der hautkontrollierten Abgabe von Arzneistoffen können Membranen eingesetzt werden.

2

Es ist bekannt, dass die Morphologie einer Membran entscheidend deren Einsatzgebiet bestimmt. Die Selektivität und Permeabilität wird durch die Oberflächenstruktur, -belegung einer porösen Membran definiert, während durch den inneren Aufbau die mechanischen Eigenschaften einer Membran beeinflusst werden. Bei der Fertigung einer Membran ist man daher bestrebt, sowohl Oberfläche als auch innere Struktur durch geeignete Kombination der beim Herstellungsverfahren eingestellten Parameter gezielt zu steuern. Wichtige Einflussgrößen, wie Art und Zusammensetzung der verwendeten Polymeren und Lösungsmittel für die Membranbildung sind ausführlich in EP-A 0 168 783 beschrieben worden.

In der EP-A 0 168 783 werden asymmetrische mikroporöse Hohlfasermembranen für die Blutbehandlung beschrieben, welche aus über 90 Gew.-% eines hydrophoben Polysulfons als Matrixpolymer bestehen und weiterhin 1 bis 10 Gew.-% des hydrophilen Polyvinylpyrrolidons enthalten, gut mit Wasser benetzbar sind und eine ausgezeichnete Biokompatibilität aufweisen, d.h. dass die im Blut enthaltenen Stoffe des körpereigenen Abwehrsystems nicht auf die Oberfläche der Membranen ansprechen. Die inkompatiblen hydrophilen Polymere dienen als Porengeber und werden nach Verfestigung aus der Membran herausgewaschen, wobei ein geringer Anteil zum Zwecke der Hydrophilierung der sonst hydrophoben Membran verbleiben soll.

Das Verbleiben eines Teils des hydrophilen PVP in der Matrix des Polysulfons wird gemäß EP-A 0 168 783 dadurch erreicht, dass die Lösung der beiden Polymere in einem eng umrissenen Viskositätsbereich extrudiert wird, womit erreicht wird, dass die Struktur des extrudierten hohlfaserigen Gebildes bis zur Fällung des faserbildenden Polymers aufrecht erhalten bleibt und bei der Fällung zwar der größte Teil des eingesetzten PVP aus der Spinnmasse herausgewaschen wird, aber dennoch ein Teil in der Membran verbleibt.

In der DE-A 19817364 wird die Herstellung von Membranen mit vorbestimmter Hydrophilie und Porosität beschrieben. Dazu wird ein hydrophiles Polymer mit bimodaler Molekulargewichtsverteilung verwendet. Der niedermolekulare, besser nach der Fällung auswaschbare Anteil dient hier zur gezielten Einstellung der Porosität. Der hochmolekulare, weniger gut auswaschbare Anteil hingegen bestimmt die Hydrophilie der Membran.

Aus der EP-A 0 550 798 ist bekannt, dass in Membranen, wie sie beispielsweise gemäß der EP-A 0 168 783 erhalten werden, noch wasserlösliches PVP enthalten ist. Danach lässt sich nicht vermeiden, dass aus diesen Membranen bei vielfacher Wiederverwendung

3

jeweils minimale Mengen an das zu filtrierende Medium abgegeben werden. Dadurch verändert sich unter anderem das Retentionsverhalten solcher Membranen zu unschärferen Trenngrenzen. Möglichkeiten, das in Polysulfonmembranen enthaltende PVP wasserunlöslich zu machen, werden zum Beispiel in der EP-A 0 082 433 und der EP-A 0 550 798 beschrieben. Dort wird Quervernetzung mittels chemischer Vernetzung bzw. Vernetzung mittels ionisierender Strahlung beschrieben.

10 Aus der EP-A 0 876 819 und der EP-A 0 953 358 ist die Verwendung von Copolymeren aus N-Vinyllactamen oder N-Vinylamin-Verbindungen und hydrophob modifizierten Monomeren als Matrixkomponenten zur Herstellung von festen pharmazeutischen oder kosmetischen Darreichungsformen bekannt.

15

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei gleichbleibender Porosität der Membran die Auswaschbarkeit der hydrophilisierenden Komponente zu verringern oder ganz zu unterbinden.

20

Demgemäß wurde die Verwendung der eingangs definierten Copolymeren A bei der Herstellung von semipermeablen Membranen sowie die entsprechenden Membranen gefunden.

25 Als Komponenten a) der Copolymeren A seien folgende polymerisierbare hydrophile Comonomere genannt:

N-Vinyllactame und N-Vinylamine, insbesondere N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-
30 2-Methylimidazol, N-Vinyl-4-Methylimidazol sowie N-Vinylformamid.

Bevorzugte hydrophile Komponenten sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol und N-Vinylcaprolactam, besonders bevorzugt N-Vinylpyrrolidon.

35

Der Anteil der hydrophilen Monomerbausteine a) im Copolymerisat liegt im Bereich von 50 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 65 bis 98 Gew.-%.

40 Als Komponenten b) seien folgende polymerisierbare hydrophobe Comonomere genannt:

b₁) Ester monoethylenisch ungesättigter C₃-C₈-Carbonsäuren mit einem C₈-C₃₀-Alkohol, bevorzugt einem C₁₂-C₂₂-Alkohol.

45

Unter monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vinylessigsäure, Croton-
5 säure, Fumarsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure zu verstehen.

Aus dieser Gruppe von Carbonsäuren werden bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Mischungen der genannten Carbonsäuren, besonders bevorzugt Methacrylsäure, verwendet.

10

Besondere Bedeutung kommt hierbei den Acryl- bzw. Methacrylsäureestern mit Fettalkoholen einer Kettenlänge von 12 bis 22 Kohlenstoffatomen zu.

15 Bevorzugt seien hier genannt: Myristylacrylat, Cetylacrylat, Stearylacrylat, Oleylacrylat, Behenylacrylat, Myristylmethacrylat, Cetylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Oleylmethacrylat, Behenylmethacrylat, wobei aus dieser Gruppe besonders die C₁₂-C₂₂-Alkylester der Methacrylsäure bevorzugt sind.

20

Als weitere hydrophobe Comonomere b₂) können N-C₈-C₃₀-Alkyl- oder b₃) N,N-C₈-C₃₀-Dialkyl-substituierte Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren eingesetzt werden, wobei es sich bei den Alkylresten um aliphatische oder cycl-

25 phatische Alkylreste mit 8 bis 30, bevorzugt 8 bis 22, besonders bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatomen handelt.

Die amidierten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen können, wie bereits oben genannt, beispielsweise
30 für Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vinylessigsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure stehen.

35 Aus dieser Gruppe von Carbonsäuren werden ebenfalls bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Mischungen der genannten Carbonsäuren verwendet.

Bevorzugte amidierte Comonomere sind beispielsweise N-Octylacrylamid, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, N-Nonylacrylamid, N-Decylacrylamid, N-Laurylacrylamid, N-Myristylacrylamid, N-Cetylacrylamid, N-Stearylacrylamid, N-Oleylacrylamid, N-Behenylacrylamid, N-Octylmethacrylamid, N-(2-Ethylhexyl)methacrylamid, N-Nonylmethacrylamid, N-Decylmethacrylamid, N-Laurylmethacrylamid, N-Myristylmethacrylamid, N-Cetylmethacrylamid, N-Stearylmethacrylamid, N-Oleylmethacrylamid, N-Behenylmethacrylamid, wobei
40
45

aus dieser Gruppe besonders die C₁₂-C₁₈-Alkylamide hervorzuheben sind.

- Als weitere zusätzliche Komponente b) können Vinylester
5 langkettiger aliphatischer, gesättigter oder ungesättigter
C₈-C₃₀-Carbonsäuren, wie z.B. Caprylsäure, Caprinsäure, Laurin-
säure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure,
Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure sowie Melissensäure
eingesetzt werden. Bevorzugt finden Vinylester der oben genannten
10 C₈-C₁₈-Carbonsäuren Verwendung.

Ferner können als Comonomere b₅) C₈-C₃₀-Alkyl-Vinylether, bevor-
zugt C₈-C₂₂-Alkyl-Vinylether copolymerisiert werden.

- 15 Als bevorzugte C₈-C₂₂-Alkylreste der Vinylether seien unverzweigte
Alkylketten wie z.B. n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl,
n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl,
n-Hexadecyl, n-Heptadecyl sowie n-Octadecyl genannt.

- 20 Der Anteil der hydrophoben Monomerbausteine b) im Copolymerisat A
liegt im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%,
besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 35 Gew.-%.

- Selbstverständlich können auch Mischungen aus zwei oder mehreren
25 Carbonsäureestern, Carbonsäureamiden, Alkylvinylethern oder
Vinylestern eingesetzt werden, solange die Summe der Anteile
dieser Comonomere nicht 50 Gew.-% überschreitet.

- Gegebenenfalls kann es sinnvoll sein, neben den bereits genannten
30 Monomerbausteinen a) und b) die im folgenden aufgezählten Comono-
mere c) für die Polymerisation zu verwenden:

- Monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen
wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure,
35 Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure,
Vinylelessigsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure und
Itaconsäure. Aus dieser Gruppe von Monomeren verwendet man
vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder
Mischungen der genannten Carbonsäuren.

40

- Die monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren können in Form
der freien Säure und - soweit vorhanden - der Anhydride oder
in partiell oder in vollständig neutralisierter Form bei der
Copolymerisation eingesetzt werden. Zur Neutralisation ver-
45 wendet man vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen,
Ammoniak oder Amine, z.B. Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pott-
asche, Natriumhydrogencarbonat, Magnesiumoxid, Calciumhydroxid,

Calciumoxid, gasförmiges oder wässriges Ammoniak, Triethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin, Diethylen-triamin oder Tetra-ethylenpentamin.

- 5 Weitere geeignete Comonomere c) sind beispielsweise die C₁-C₄-Alkyl- oder Hydroxyalkyl-Ester, Amide und Nitrile der oben angegebenen Carbonsäuren, z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäure-methylester, Methacrylsäure-ethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxy-
10 butylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat, Maleinsäure-monomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremono-ethylester, Maleinsäurediethylester, Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, Acrylnitril,
15 Methacrylnitril, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethyl-acrylat, Diethylaminoethylmethacrylat sowie die Salze der zuletzt genannten Monomeren mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie die quaternierten Produkte.
- 20 Außerdem eignen sich als andere copolymerisierbare Monomere Acrylamidoglycolsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylsäure-(3-sulfo-propyl)ester, Methacrylsäure(3-sulfopropyl)ester und Acrylamido-methylpropansulfonsäure sowie Phosphonsäuregruppen enthaltende
25 Monomere, wie Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure und Acryl-amidomethylpropanphosphonsäure.

- Der Anteil der Monomerbausteine c) im Copolymerisat kann im Bereich von 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, besonders
30 bevorzugt im Bereich von 0 bis 10 Gew.-% liegen, wobei sich die Gew.-% Angaben der Komponenten a) bis c) zu 100 % addieren.

Bevorzugte Verwendung finden wasserunlösliche Copolymere A, enthaltend

35

- a) 60 bis 99 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und
- b) 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der
- 40 b₁) C₈-C₃₀-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
b₂) N-C₈-C₃₀-Alkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
b₃) N,N-C₈-C₃₀-Dialkyl-substituierten Amide von mono-
45 ethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
b₄) Vinylester von aliphatischen C₈-C₃₀-Carbonsäuren;
b₅) C₈-C₃₀-Alkylvinylether.

Besonders bevorzugte Verwendung finden wasserunlösliche Copolymere A, enthaltend

- a) 60 bis 99 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und
- 5 b) 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der
- b₁) C₁₂-C₂₂-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- 10 b₂) N-C₁₂-C₁₈-Alkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- b₃) N,N-C₁₂-C₁₈-Dialkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- b₄) Vinylester von aliphatischen C₈-C₁₈-Carbonsäuren;
- 15 b₅) C₈-C₂₂-Alkylvinylether.

Insbesondere kommen Copolymere A, die als Monomerbausteine b) die Monomeren b₁) mit einem Alkylrest der Kettenlänge C₁₄ bis C₁₈ enthalten, in Betracht.

20

Die Herstellung der Copolymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren, z.B. der Lösungs-, Fällungs-, Emulsions- oder umgekehrte Suspensionspolymerisation unter Verwendung von Verbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden.

25

Die Polymerisationstemperaturen liegen üblicherweise in dem Bereich von 30 bis 200, vorzugsweise 40 bis 110°C.

- Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Azo- und Peroxyverbindungen sowie die üblichen Redoxinitiatorsysteme, wie
- 30 Kombinationen aus Wasserstoffperoxid und reduzierend wirkenden Verbindungen, z.B. Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und Hydrazin.

- 35 Die Copolymeren A besitzen K-Werte von mindestens 20, vorzugsweise 25 bis 100, besonders bevorzugt 30 bis 80. Die K-Werte werden bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in wässriger oder alkoholischer Lösung bei 25°C, bei Konzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich
- 40 zwischen 0,1 % und 5 % liegen.

Das mittlere Molekulargewicht der erfindungsgemäß verwendeten Polymere A liegt im Bereich von 30000 bis 10000000, bevorzugt 35000 bis 2000000, besonders bevorzugt von 40000 bis 1500000.

45

8

Die erhaltenen Polymer-Dispersionen oder Lösungen können durch verschiedene Trocknungsverfahren wie z.B. Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung in Pulverform überführt werden, aus der sich durch Redispersieren in Wasser erneut eine wässrige Dispersion herstellen lässt.

- Neben den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren A enthalten die Membranen als weitere Komponente B ein oder mehrere Polymere ausgewählt aus der Gruppe der Polysulfone wie Polyarylether-sulfone, Polycarbonate, Polyamide, Polyvinylchlorid, hydrophob modifizierte Acrylsäurepolymere, Polyether, Polyurethane, Polyurethancopolymere, wasserunlösliche Cellulosederivate wie Celluloseacetate, Cellulosenitrate und Mischungen davon. Die Herstellung dieser Polymeren ist allgemein bekannt. Sie können bei der Herstellung der Membranen in Mengen von 50 bis 90,9 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 90 Gew.-%, eingesetzt werden. Bevorzugt werden Polysulfone, Polyamide oder Blends aus Polysulfonen und Polyamiden eingesetzt.
- Zusätzlich können die Membranen noch ein oder mehrere hydrophile Polymeren C ausgewählt aus der Gruppe der Polyvinylpyrrolidone, Polyethylenglykole, Polyglykolmonoester, Poly-ethylenglykol-propylenglykol-copolymere, wasserlöslichen Cellulosederivate und der Polysorbate enthalten. Diese hydrophilen Polymere C können in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% bei der Herstellung der Membranen eingesetzt werden. Bevorzugt werden als Polymere C Polyvinylpyrrolidone eingesetzt, besonders bevorzugt in Kombination mit Polysulfonen, Polyamiden oder Blends aus Polysulfonen und Polyamiden.
- Grundsätzlich eignen sich die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere A zur Herstellung von verschiedensten benetzbaren Membrantypen wie mikroporösen Membranen, beispielsweise mikroporösen Hohlfasermembranen, homogenen Membranen, symmetrischen oder asymmetrischen Membranen. Bevorzugt lassen sich mikroporöse oder asymmetrische Membranen herstellen. Die Herstellung der verschiedenen Membrantypen ist dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt.
- Im allgemeinen werden die verschiedenen Komponenten in eine Lösung überführt, mit der dann auf geeignete Weise wie Gießen oder Spinnen die Formgebung erfolgt.

Die Herstellung der Membranen erfolgt auf an sich bekannte Weise, beispielsweise durch ein Phaseninversionsverfahren, wie es in der EP-A 082 433, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird, beschrieben ist.

5

Weiterhin können auch Hohlfasermembranen durch Extrusion und Fällung einer polymerisathaltigen Spinnlösung erhalten werden. Ein solches Verfahren ist zum Beispiel in der EP-A 168 783, auf die hiermit ebenfalls Bezug genommen wird, beschrieben.

10

Überraschenderweise zeigte sich, dass sich bei Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymere A der Anteil an auswaschbaren wasserlöslichen Polymerkomponenten einer Membran reduziert wird. Bei gleichbleibender Hydrophilie der Membranoberfläche ergaben

15 sich, bei einer teilweisen oder vollständigen Substitution der wasserlöslichen Polymere durch die Copolymere eine permanente Membranoberfläche in Bezug auf Porengrößen und -verteilung.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren
20 veranschaulichen, ohne es jedoch zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1

25

Eine Polymerlösung aus 16 Gew.-% Polysulfon (Ultrason E 6020P, BASF), 1 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 90, 7 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 30 und 1 Gew.-% eines Vinylpyrrolidon-Stearylmethacrylat-Copolymerisats
30 (VP:StMA=70:30) in N-Methylpyrrolidon wurde mittels einer Gießvorrichtung ein 200 µm dicker Polymerfilm auf eine PVC-Trägerbahn aufgetragen und in Wasser für 10 min bei 20°C koaguliert. Die Membran wurde bei 40°C für 24 h getrocknet.

35 Die trockene Membran wurde ausgewogen und im Anschluss für 30 min mit Wasser durchströmt. Der Gewichtsverlust wurde nach erneutem Trocknen bei 40°C für 24 h bestimmt. Zur Beurteilung des Auswaschens der hydrophilen Polymerkomponenten wurde dieses Verfahren zweimal nach 20 h bzw. 36 h Wasserdurchströmung wieder-
40 holt.

10

Beispiel 2 bis 6

Die Membrane wurden aus Polymerlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung analog der Herstellvorschrift aus Beispiel 1 erhalten. Der Gewichtsverlust der Membrane in den folgenden Beispielen wurde analog Beispiel 1 bestimmt.

10	Bei- spiel	B Polysulfon [Gew.-%]	C PVP K30 [Gew.-%]	C PVP K90 [Gew.-%]	Copolymerisat A [Gew.-%] Zusammensetzung VP/SMA 70:30	Gewichtsverlust [%]		
						0,5 h	20 h	36 h
	1	64	28	4	4	14,7	22,6	24,5
	2	64	28	0	8	11,8	21,4	23,1
	3	64	28	8	0	11,4	26,1	28,3
15	4	53,3	33,3	6,6	6,6	21,2	35,2	35,9
	5	53,3	33,3	0	13,3	17,9	34,4	35,3
	6	53,3	33,3	13,3	0	27,2	43,4	44,4

20 Die in der Tabelle angegebenen Gewichtsprozente beziehen sich auf den theoretisch zu erwartenden Gehalt im Trockenzustand der Membran.

Beispiel 7 bis 12

25 An den gemäß den Beispielen 1 bis 6 erhaltenen Membranen wurden Kontaktwinkelmessungen mit einem Kontaktwinkelmessgerät des Typs OCAH200 der Fa. Data Physics durchgeführt.

30	Beispiel	Membran aus Beispiel	Kontaktwinkel (dest. Wasser) [Grad]		
			0,1 s	1 s	10 s
	7	1	72	69	69
	8	2	78	74	74
35	9	3	71	68	68
	10	4	74	72	71
	11	5	71	71	69
	12	6	75	71	71

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymeren A, enthaltend
- 5
- a) 50 bis 99 Gew.-% mindestens eines N-Vinyllactams oder N-Vinylamins, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, methyliertem N-Vinylimidazol und
- 10 N-Vinylformamid, und
- b) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der
- 15 b₁) C₈-C₃₀-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- b₂) N-C₈-C₃₀-Alkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- b₃) N,N-C₈-C₃₀-Dialkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- 20 b₄) Vinylester von aliphatischen C₈-C₃₀-Carbonsäuren;
- b₅) C₈-C₃₀-Alkylvinylether
- Herstellung von Membranen.
- 25 2. Verwendung nach Anspruch 1 von Copolymeren A, enthaltend
- a) 60 bis 99 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und
- 30 b) 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der
- b₁) C₈-C₃₀-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- b₂) N-C₈-C₃₀-Alkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- 35 b₃) N,N-C₈-C₃₀-Dialkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- b₄) Vinylester von aliphatischen C₈-C₃₀-Carbonsäuren;
- b₅) C₈-C₃₀-Alkylvinylether
- 40 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 von Copolymeren A, enthaltend
- a) 60 bis 99 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und
- 45 b) 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der

12

- b₁) C₁₂-C₂₂-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
b₂) N-C₁₂-C₁₈-Alkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
5 b₃) N,N-C₁₂-C₁₈-Dialkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
b₄) Vinylester von aliphatischen C₈-C₁₈-Carbonsäuren;
b₅) C₈-C₂₂-Alkylvinylether.
- 10 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Copolymeren A bis 30 Gew.-% weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere enthalten.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die
15 Copolymeren A in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzten Polymeren, verwendet werden.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die
20 Copolymeren A in Kombination mit einem oder mehreren weiteren Polymeren eingesetzt werden.
7. Verwendung nach Anspruch 6, wobei als weitere Polymere B hydrophobe Polymere ausgewählt aus der Gruppe, bestehend
25 aus Polysulfonen, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyvinylchlorid, hydrophob modifizierten Acrylsäurepolymeren, Polyethern, Polyurethanen, Polyurethancopolymeren, wasserunlöslichen Cellulosederivaten und Gemischen solcher Polymeren, eingesetzt werden.
- 30 8. Verwendung nach Anspruch 7, wobei die hydrophoben Polymere B in Mengen von 50 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzten Polymeren, verwendet werden.
- 35 9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei als weitere Polymere C hydrophile Polymere ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyvinylpyrrolidonen, Polyethylenglykolen, Polyethylenglykolmonoestern, Polyethylenglykolpropylenglykolcopolymeren, wasserlöslichen Cellulose-
40 derivaten, Polysorbaten und Gemischen solcher Polymeren, eingesetzt werden.
10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei die hydrophilen Polymere C in Mengen von 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge
45 an eingesetzten Polymeren, eingesetzt werden.

13

11. Semipermeable mit Wasser benetzbare Membran, enthaltend mindestens ein Copolymer aus
- 5 a) 50 bis 99 Gew.-% mindestens eines N-Vinyllactams oder N-Vinylamins, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, methyliertem N-Vinylimidazol und N-Vinylformamid, und
- 10 b) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der
- 15 b₁) C₈-C₃₀-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren,
- b₂) N-C₈-C₃₀-Alkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- 20 b₃) N,N-C₈-C₃₀-Dialkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- b₄) Vinylester von aliphatischen C₈-C₃₀-Carbonsäuren, und
- b₅) C₈-C₃₀-Alkylvinylether.
12. Membran nach Anspruch 11, erhältlich unter Verwendung von Copolymeren A in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%.
13. Membran nach Anspruch 11 oder 12, enthaltend als hydrophobe Polymerkomponente B, ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polysulfonen, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyvinylchlorid, hydrophob modifizierten Acrylsäurepolymeren, Polyethern, Polyurethanen, Polyurethancopolymeren, Celluloseacetaten, Cellulosenitrat und Mischungen davon.
14. Membran nach einem der Ansprüche 11 bis 13, enthaltend ein hydrophiles Polymer C ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenglykolen, Polyglykolmonoestern, Copolymeren von Polyethylenglykol mit Propylenglykol, wasserlöslichen Derivaten der Zellulose, Polysorbaten und Mischungen davon.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/03764

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D69/02 B01D71/62 B01D71/40 B01D71/80 C08F226/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01D C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 304 591 A (GOOD WILLIAM R ET AL) 8 December 1981 (1981-12-08) column 9, line 10 - line 33; claims 1,8,11 ---	1-6,11, 12
A	EP 0 636 404 A (BAYER AG) 1 February 1995 (1995-02-01) abstract; claims 1,2,4,5 page 2, line 24 - line 34 ---	1-14
A	WO 02 09857 A (ISHIHARA KAZUHIKO ;NAKABAYASHI NOBUO (JP); IMAMURA KAZUO (JP); KAM) 7 February 2002 (2002-02-07) abstract ---	1-14
P,A	WO 02 076593 A (KOCH MEMBRANE SYSTEMS INC) 3 October 2002 (2002-10-03) abstract page 3, line 3 - line 6; claims 1,6,10 --- -/-	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 July 2003

Date of mailing of the international search report

19/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goers, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03764

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 523 510 A (BAYER AG) 20 January 1993 (1993-01-20) page 6, line 5 - line 12 -----</p>	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03764

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4304591	A	08-12-1981	US 4177056 A	04-12-1979
EP 0636404	A	01-02-1995	DE 4325650 C1	22-09-1994
			DE 4341601 A1	08-06-1995
			DE 59405007 D1	19-02-1998
			EP 0636404 A1	01-02-1995
			ES 2111214 T3	01-03-1998
			JP 7060085 A	07-03-1995
WO 0209857	A	07-02-2002	AU 7669201 A	13-02-2002
			EP 1306121 A1	02-05-2003
			WO 0209857 A1	07-02-2002
WO 02076593	A	03-10-2002	US 2003015466 A1	23-01-2003
			WO 02076593 A1	03-10-2002
EP 0523510	A	20-01-1993	DE 4123602 A1	21-01-1993
			EP 0523510 A2	20-01-1993
			JP 5184893 A	27-07-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03764

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D69/02 B01D71/62 B01D71/40 B01D71/80 C08F226/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 304 591 A (GOOD WILLIAM R ET AL) 8. Dezember 1981 (1981-12-08) Spalte 9, Zeile 10 - Zeile 33; Ansprüche 1,8,11	1-6,11, 12
A	EP 0 636 404 A (BAYER AG) 1. Februar 1995 (1995-02-01) Zusammenfassung; Ansprüche 1,2,4,5 Seite 2, Zeile 24 - Zeile 34	1-14
A	WO 02 09857 A (ISHIHARA KAZUHIKO ;NAKABAYASHI NOBUO (JP); IMAMURA KAZUO (JP); KAM) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Zusammenfassung	1-14

-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

30. Juli 2003

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

19/08/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goers, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 03/03764

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	WO 02 076593 A (KOCH MEMBRANE SYSTEMS INC) 3. Oktober 2002 (2002-10-03) Zusammenfassung Seite 3, Zeile 3 - Zeile 6; Ansprüche 1,6,10	1-14
A	EP 0 523 510 A (BAYER AG) 20. Januar 1993 (1993-01-20) Seite 6, Zeile 5 - Zeile 12	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03764

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4304591	A	08-12-1981	US	4177056 A	04-12-1979
EP 0636404	A	01-02-1995	DE	4325650 C1	22-09-1994
			DE	4341601 A1	08-06-1995
			DE	59405007 D1	19-02-1998
			EP	0636404 A1	01-02-1995
			ES	2111214 T3	01-03-1998
			JP	7060085 A	07-03-1995
WO 0209857	A	07-02-2002	AU	7669201 A	13-02-2002
			EP	1306121 A1	02-05-2003
			WO	0209857 A1	07-02-2002
WO 02076593	A	03-10-2002	US	2003015466 A1	23-01-2003
			WO	02076593 A1	03-10-2002
EP 0523510	A	20-01-1993	DE	4123602 A1	21-01-1993
			EP	0523510 A2	20-01-1993
			JP	5184893 A	27-07-1993

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.